

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平6-252051

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月9日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 252051

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 9 days

## Public Availability

(43)【公開日】

平成6年(1994)9月9日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1994 (1994) September 9 days

## Technical

(54)【発明の名称】

金属及びメタロイド層の化学的析出方法

(54) [Title of Invention]

**CHEMICAL DEPOSITION METHOD OF METAL AND METALLOID LAYER**

(51)【国際特許分類第5版】

H01L 21/205

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

H01L 21/205

【発明の数】

12

{Number of Inventions }

12

【出願形態】

FD

[Form of Application]

FD

【全頁数】

5

[Number of Pages in Document]

5

## Filing

【審査請求】

未請求

[Request for Examination]

Unrequested

(21)【出願番号】

特願平6-31916

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 6 - 31 916

(22)【出願日】

平成6年(1994)2月2日

(22) [Application Date]

1994 (1994) February 2 days

## Foreign Priority

(31)【優先権主張番号】

P4303749. 6

(31) [Priority Application Number]

P4303749.6

(32)【優先日】

1993年2月9日

(33)【優先権主張国】

ドイツ(DE)

(31)【優先権主張番号】

P4306659.3

(32)【優先日】

1993年3月3日

(33)【優先権主張国】

ドイツ(DE)

(32) [Priority Date]

1993 February 9 days

(33) [Priority Country]

Germany (DE )

(31) [Priority Application Number]

P4306659.3

(32) [Priority Date]

1993 March 3 days

(33) [Priority Country]

Germany (DE )

**Parties****Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

390039413

【氏名又は名称】

シーメンス アクチエンゲゼルシャフト

【氏名又は名称原語表記】

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 ベルリン 及び ミュンヘン  
(番地なし)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

390039413

[Name]

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT

[Name in Original Language]

SIEMENS Aktiengesellschaft

[Address]

Federal Republic of Germany Berlin and ミュンヘン (no  
address )**Inventors**

(72)【発明者】

【氏名】

アンドレアス インテマン

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 85356 フライジング イスマ  
ニンガーシュトラッセ 23アー

(72)【発明者】

【氏名】

ハインリツヒ ケルナー

【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 83052 ブルツクミュール  
フエーレンシュトラッセ 17ベー

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

[Name]

Andreas yne テ man

[Address]

Federal Republic of Germany 85356 fray gin Gui スマニンガ  
ー strasse 23 A

(72) [Inventor]

[Name]

high シン jp9 ツ sink mark jp11 ナー

[Address]

Federal Republic of Germany 83052 Bu Lutz クミ ュ jp11 フ  
A. connected strasse 17 B

(72) [Inventor]

## 【氏名】

コンラート ヒーバー

## 【住所又は居所】

ドイツ連邦共和国 85630 ノイケーフアーロー  
アムヘレンホルツ 10

## Agents

## (74)【代理人】

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

富村 潔

## Abstract

## (57)【要約】

## 【目的】

半導体集積回路の製造の際に金属及びメタロイド層をマイクロ波の補助により気相から化学的に析出する方法を提供する。

## 【構成】

少なくとも反応ガスの水素含有分を析出反応から空間的に分離してマイクロ波エネルギーにより励起し、引続き反応炉に導入し、励起されていない反応ガスを金属を運ぶ破壊されていないガス分子と共に補助的に別個に導入しながら化学的に析出反応を行う。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体集積回路の製造に際して金属及びメタロイド層を気相からマイクロ波の補助により化学的に析出する方法において、少なくとも反応ガスの水素含有分を析出反応とは空間的に別個にマイクロ波エネルギーにより励起し、引続きこれを反応炉に導入し、励起されていない反応ガスを金属を運ぶ破壊されていないガス分子と共に補助的に別個に導入しながら化学的に析出反応を行わせることを特徴とする金属及びメタロイド層の化学的析出方法。

## 【請求項 2】

励起された貴ガス原子以外は水素ラジカルのみを使用することを特徴とする請求項 1 記載の

## [Name]

Konrad Hee bar

## [Address]

Federal Republic of Germany 85630 Noi K. F A low Am  
Helen Holtz 10

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## [Patent Attorney]

## [Name]

Tomimura Kiyoshi

## (57) [Abstract]

## [Objective]

metal and metalloid layer method which from gas phase isprecipitated to chemical due to assistance of microwave isoffered case of production of semiconductor integrated circuit.

## [Constitution]

At least hydrogen-containing amount of reactive gas separating into spatial from the precipitation reaction, while with gas molecule where excitation it does with microwave energy ,introduces into reaction furnace continuously, reactive gas which excitation isnot done carries metal and is not destroyed introducing separatelyinto auxiliary it reacts chemical deposition.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

At time of production of semiconductor integrated circuit precipitates metal and metalloid layer to chemical from gas phase due to assistance of the microwave regarding to method which, at least separately to spatial excitation it does hydrogen-containing amount of reactive gas precipitation reaction with the microwave energy , introduces this into reaction furnace continuously, reactive gas which excitation is not done while with gas molecule whichcarries metal and is not destroyed introducing separately into the auxiliary chemical deposition method of metal and metalloid layer which react chemical deposition and make feature.

## [Claim 2]

Other than rare gas atom which excitation is done only hydrogen radical is used method. which is stated in Claim 1

方法。

【請求項 3】

励起された反応ガスの分量を変えることによって調整可能の化学量論に基づき層を析出することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

層の成長中に励起された反応ガスの分量を変え、その際その化学量論性は反応ガス分量の継続的変化及び導入されるマイクロ波電力の連続的変化に流動的に依存するものであることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

金属を運ぶ励起されていない反応ガスとしてチタン化合物を使用し、水素/窒素ラジカルの励起された混合物の割合を最適化することによりチタンを十分に含む窒化チタン層を析出することを特徴とする請求項 1、3 又は 4 の 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

金属を運ぶ励起されていない反応ガスとしてチタン化合物を使用し、水素/窒素ラジカルの励起された混合物の割合を最適化することにより異種原子を含まない窒化チタン層を析出することを特徴とする請求項 1、3 又は 4 の 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

金属ハロゲン化合物、特に  $TiCl_4$  又は  $WF_6$  を励起されていない反応ガスとして使用することを特徴とする請求項 1 ないし 6 の 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

励起されていない有機金属チタン化合物、特にチタン及び窒素が直接互いに結合されているテトラキス-(ジメチルアミノ)-チタン( $Ti[N(CH_3)_2]_4$ )を使用することを特徴とする請求項 1 ないし 6 の 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

窒素を励起することなく特にチタンを十分に含む高純度の窒化チタンを析出することを特徴とする請求項 2 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】

which is made feature

[Claim 3]

proportion of reactive gas which excitation is done is changed, with layer is precipitated on basis of stoichiometry of adjustable method. which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 4]

proportion of reactive gas which excitation is done is changed while growing of layer, at that occasion stoichiometry characteristic is something which depends on fluid in continuous change of microwave electric power which continual it changes and is introduced and of reactive gas proportion and method. which is stated in Claim 3 which is made feature

[Claim 5]

titanium compound is used excitation which carries metal as reactive gas which is not done, titanium nitride layer which includes titanium in fully the excitation of hydrogen/nitrogen radical by optimization doing ratio of mixture which is done is precipitated method. which is stated in one of Claim 1, 3 or 4 which is made feature

[Claim 6]

titanium compound is used excitation which carries metal as reactive gas which is not done, titanium nitride layer which does not include different atom the excitation of hydrogen/nitrogen radical by optimization doing ratio of mixture which is done is precipitated method. which is stated in one of Claim 1, 3 or 4 which is made feature

[Claim 7]

You use as reactive gas which metal halogen compound, especially  $TiCl_4$  or  $WF_6$  the excitation is not done method. which is stated in one of Claims 1 through 6 which is made feature

[Claim 8]

tetrakis- where organometal titanium compound, especially titanium and the nitrogen which excitation are not done are connected directly mutually (dimethylamino)-titanium ( $Ti[N(CH_3)_2]_4$ ) is used method. which is stated in one of the Claims 1 through 6 which is made feature

[Claim 9]

titanium nitride of high purity which includes especially titanium in the fully without excitation doing nitrogen is precipitated Claim 2 which is made feature or method. which is stated in 8

[Claim 10]

窒素を励起することなく金属層、特にチタン層を析出することとを特徴とする請求項 2、7 又は 8 の 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

チタン化合物、特に  $\text{TiCl}_4$  及び珪素化合物、特にシラン( $\text{SiH}_4$ )の励起されていない混合物を使用することによって珪化チタン層を析出することとを特徴とする請求項 1、3 又は 4 の 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

反応ガスの励起すべき分に貴ガス、特にヘリウム、アルゴン、クリプトンを混和することとを特徴とする請求項 1 ないし 11 の 1 つに記載の方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は半導体集積回路の製造に際して金属及びメタロイド層を気相からマイクロ波の補助により化学的に析出する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

マイクロエレクトロニクス分野においては金属及びメタロイド層が極めて多様な用途に必要とされている。

例えばスイッチ回路の個々のデバイスの配線用導体路として又は互いに接触してはならない 2 つの導体間の相互拡散を阻止するために導電性障壁層として使用されている。

更にこのような薄膜は接触層又は反射防止層として使用されている。

【0003】

スイッチ回路が小型化するにつれてこれらの層に対する要求はますます高まり、その高純度に対する要求は一段と切実なものとなりつつある。

形成されるこれらの層は微小パターン中でも大きな負荷(即ち電流密度)に耐えることのできる極めて信頼のおけるものでなければならない。

更にこのような条件下においてこれらの金属薄膜によって信頼性のある低オームの接触帯域を形成しかつ保証することができなければなら

metal layer, especially titanium layer is precipitated without excitation doing the nitrogen method, which is stated in one of Claim 2, 7 or 8 which is made feature

[Claim 11]

Silicification titanium layer is precipitated excitation of titanium compound, especially  $\text{TiCl}_4$  and silicon compound, especially silane ( $\text{SiH}_4$ ) mixture which is not done is used due to method, which is stated in one of Claim 1, 3 or 4 which is made feature

[Claim 12]

excitation of reactive gas rare gas, especially helium, argon, krypton it mixes to the amount which it should do method, which is stated in one of Claims 1 through 11 which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention at time of production of semiconductor integrated circuit precipitates the metal and metalloid layer to chemical from gas phase due to the assistance of microwave regards method which.

[0002]

[Prior Art]

metal and metalloid layer are needed for quite diverse application regarding the microelectronics field.

Or you do not have to contact mutually as conductor road for metallization of individual device of for example switch circuit, it is used in order to obstruct mutual diffusion between 2 conductor as electrical conductivity barrier layer.

Furthermore this kind of thin film is used as contact layer or antireflective layer.

[0003]

As switch circuit does miniaturization, request for these layers increases more and more, request for high purity is becoming one step and earnest ones.

As for these layers which are formed in fine pattern, it must be something which quite reliability which can withstand large load (Namely current density) can be put.

Furthermore contact bandwidth of low ohm which has reliability with these metal thin film in under this kind of condition only formation is guaranteed impossible.

ない。

これらの層の異種原子の含有量が多すぎると厳しい条件(パターンが小さく、電流密度が高い)下ではこれらの層自体及びその特性、更にまたそれと接触する他の方法で作られた層にも劣化又は破壊を招く。

特にアルミニウム用障壁となる窒化チタン中の高クロム濃度はその上にあるアルミニウム層を電子遷移により腐食することが知られている。

【0004】

更にこれらの導電層についてはその被覆に際して高度の同形性及び良好な稜被覆が要求される。

小さなパターンに生じ易い薄い範囲は急速に電流密度を高め、それが局部的に強い加熱作用を生じ、これが結果としてデバイスの破壊を招くためこれらの要件は絶対的必要条件でもある。

【0005】

更にまた形成される層が基板の表面の平坦化に寄与或は少なくとも平坦化を助成することが望ましい。

これらの導電性金属又は金属化合物層を 450 deg C 以下の基板温度で必要な品質をもって被覆するという要求は一般に重要である。

このことは層が新規の多層金属化技術に使用される場合にも必要である。

それというも被覆すべき基板上には既に低い温度で溶融する金属層、例えばアルミニウム層が存在しており、そのため被覆温度は何れにしろ低く保持されなければならないからである。

如何なる場合にもそれまでに形成されている層の損傷又は変質は排除されなければならない。

【0006】

このような金属化合物層を製造する公知の方法は上記の多様な要求に対して殆ど適していない。

例えばスパッタリング法では同形性が十分でなく、また純粋な熱的 CVD(Chemical Vapor Deposition=化学的蒸着)法は極めて高い温度に限って製造に役立つものである。

【0007】

condition only formation is guaranteed impossible .

When content of different atom of these layers is many, under harsh condition (pattern is small, current density is high. ) these layer itself and its characteristic, furthermore and deterioration or destruction is caused to also layer which was made with other method which contacts with that.

As for high chromium concentration in titanium nitride which becomes barrier for the especially aluminum aluminum layer which is on that corrodes has been informed by electron transition .

【0004】

Furthermore high-level isomorphic characteristic and satisfactory corner coating are required at time of coating concerning these conducting layer.

In order thin range where it is easy to occur in small pattern raises current density quickly, causes heating action where that is strong locally, this to cause destruction of device as result these requisite are absolute necessary condition.

【0005】

Furthermore and layer which is formed contribution or furthers the planarization at least in planarization of surface of substrate is desirable.

Request that is important generally it covers these electrically conductive metal or metal compound layer with necessary quality at substrate temperature of 450 deg C or less.

This when layer is used for multilayer metalation technology of novel, is necessary.

metal layer, for example aluminum layer which is melted with already low temperature to exist on the substrate which should cover also fact that you call that, because of that coating temperature margin must low be kept in which, because.

In case of what damage or property change of layer which is formed to that must be removed.

【0006】

known method which produces this kind of metal compound layer is not suitable almost vis-a-vis above-mentioned diverse request.

With for example sputtering method isomorphic characteristic not to be a fully, in addition as for pure thermal CVD (Chemical Vapor deposition=chemical vapor deposition) method quite limiting to high temperature, it is something which is useful to production.

【0007】

一方 ECR(Electron-Cyclotron-Resonance=電子サイクロトロン共鳴)CVD 法では小さいパターン中に底部を厚く被覆する層を析出することになり、この被覆法は同形性に難点がある。

即ちこの方法では垂直側壁は殆ど被覆されないままである。

励起されるものであるにも拘らず適切かつ良好な層品質を得るためにその基板温度を純粋な熱的方法の場合とほぼ同様の高温を選択しなければならない。

[0008]

従って例えばチタンテトラクロリド( $\text{TiCl}_4$ )及びアンモニア( $\text{NH}_3$ )から析出された窒化チタン( $\text{TiN}$ )層は基板温度 500 deg C で数原子%の塩素を含んでいる。

更にアカホリ (T.Akahori) その他の論文「Int.Conf.on Solid State Devices」横浜、1991、第 180~182 頁から、同じ  $\text{TiN}$  層を高エネルギー状態 (1~2.8kW) の窒素、水素及びアルゴンの ECR プラズマで析出した場合に適切な層品質を得るために 540 deg C の比較的高い基板温度が必要であることが知られている。

[0009]

ドイツ国特許出願公開第 4132560 号明細書(これは米国特許出願第 07/954974 号明細書に相当する)には外部マイクロ波励起により気相からプラズマ補助による層の析出(PECVD)が提案されているが、その際予め励起された窒素を励起されていないテトラキス-(ジメチルアミノ)-チタン(TMT)と共に反応炉中に導入し、引き続き窒化チタン層を弱い高周波プラズマ中で析出する。

しかし本発明に到る研究過程で、このようにして作られた  $\text{TiN}$  層はその内部組織を圧縮されていることから確かに十分な機械的耐性は有しているが、しかしその様々に加えられる反応メカニズムの故にまた HF プラズマ中での有機金属物質の制御不能の分解のために諸々の上述の要求に対して役に立たない層が形成されることが判明している。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の諸要求を満たす方法を提供することにある。

[0011]

On one hand, with ECR (electron-Cyclotron-Resonance=electron cyclotron resonance) CVD method it comes to point of precipitating layer which in small pattern thickly covers the bottom part, this coating method is a difficulty in isomorphic characteristic.

Namely with this method as for vertical side wall most coatings are so far it is.

Is something which excitation is done of substrate temperature the high temperature which is almost similar to case of pure thermal method must be selected in order to obtain appropriateness and satisfactory layer quality in spite.

[0008]

Therefore for example titanium tetra chloride ( $\text{TiCl}_4$ ) and titanium nitride ( $\text{TiN}$ ) layer which was precipitated from ammonia ( $\text{NH}_3$ ) Kazuhara child % includes chlorine with substrate temperature 500 deg C.

Furthermore when from dirt 本 jp9 (T.Akahori) other article "Int. Conf. on Solid State devices" Yokohama, 1991, 18th 0~182 page, same  $\text{TiN}$  layer nitrogen, hydrogen of high energy state (1 - 2.8 kW) and it precipitated with ECR plasma of argon substrate temperature whose 540 deg C are high relatively in order to obtain appropriate layer quality is necessary, it is known.

[0009]

By outside microwave excitation from gas phase precipitation (PECVD) of layer is proposed to German Unexamined Patent Publication No. 4132560 specification (This is suitable to U.S. Patent Application No. 07/954974 specification.) with plasma assistance, but at that occasion tetrakis- which excitation is not done (dimethylamino) -titanium with (TMT) it introduces the nitrogen which excitation is done beforehand in reaction furnace, the continuously precipitates titanium nitride layer in weak high frequency plasma.

But with research process which reaches to this invention,  $\text{TiN}$  layer which was made in this way has certainly had sufficient mechanical resistance from fact that internal organization it is compressed, but But in reason of reaction mechanism which that variously is added and layer where is not useful vis-a-vis every above-mentioned request is formed has been ascertained for disassembling control failure of organometal substance in HF plasma.

[0010]

【Problems to be Solved by the Invention】

this invention is to offer method which satisfies above-mentioned requests.

[0011]

## 【課題を解決するための手段】

この課題は本発明により、少なくとも反応ガスの水素含有分を析出反応から空間的に分離してマイクロ波エネルギーにより励起し、引続き反応炉に導入し、励起されていない反応ガスを金属を運ぶ破壊されていないガス分子と共に補助的に別個に導入しながら化学的析出反応を行わせるようにした、半導体集積回路の製造に際して金属及びメタロイド層を気相からマイクロ波補助により化学的に析出する冒頭に記載した形式の方法により解決される。

## 【0012】

有利には本発明の実施態様に基づき水素ラジカルだけを、場合によっては更にせいぜい励起された不活性貴ガスを補充する程度で、析出反応の励起に使用することもできる。

TMT のような励起されていない、チタン及び窒素が直接互いに結合している有機金属のチタン化合物を使用した場合、励起された窒素又はアンモニアを使用しなくても高品質のチタン及び窒化チタン層を析出することができる。

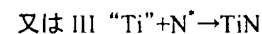
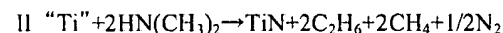
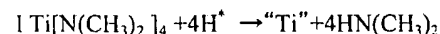
## 【0013】

本発明は新規の反応メカニズムを発見することを課題とする。

従来の純粋な熱的反応メカニズムは置換にあり、その際アンモニア分子が TMT 分子のチタン原子にくっつき、引続き 4 つの  $N(CH_3)_2$  配位子を順次揮発性放出基の形成下に脱離して、最終的に  $HN(CH_3)_2$ 、 $N_2$  及び  $H_2$  が残留するものである。

## 【0014】

それに対し本発明方法は置換メカニズムを決して使用するものではない。



## 【0015】

最初の 2 つの反応式から本方法が中間に生成するチタン“Ti”の形成によって始まり、励起された  $N_2$  又は  $NH_3$  の存在を示さないことが見て取れる。

## [Means to Solve the Problems]

While with gas molecule where this problem hydrogen-containing amount of reactive gas separating into spatial from precipitation reaction at least due to this invention ,excitation does with microwave energy , introduces into reaction furnace continuously,reactive gas which excitation is not done carries metal and is not destroyed introducing separately into auxiliary it tried to react chemical deposition, At time of production of semiconductor integrated circuit it is solved by method of form which is stated in beginning which is precipitated to chemical metal and metalloid layer due to microwave assistance from the gas phase.

## [0012]

Profitably when depending furthermore with extent which adds the inactivity rare gas which at very most excitation is done, also can just the hydrogen radical , use for excitation of precipitation reaction on basis of embodiment of the this invention.

excitation like TMT it is not done, when titanium compound of organometal which titanium and nitrogen have connected directly mutually is used, not using nitrogen or ammonia which excitation is done, it can precipitate titanium and titanium nitride layer of high quality.

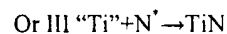
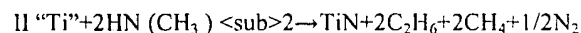
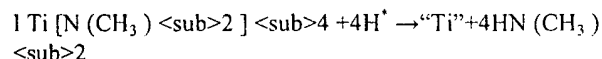
## [0013]

this invention discovers reaction mechanism of novel makes problem.

As for conventional pure thermal reaction mechanism there is substitution, at that occasion ammonia fraction child in titanium atom of TMT molecule N of adhesion, continuing 4  $(CH_3)$  the removal doing  $<sub>2</sub>$  ligand under forming sequential volatile discharge basis, finally  $HN(CH_3)$  it is something where  $<sub>2</sub>$ ,  $N_2$  and  $H_2$  remains.

## [0014]

this invention method is not something which never uses substitution mechanism vis-a-vis that.



## [0015]

It starts with formation of titanium“Ti” which from initial 2 reaction scheme this method forms in intermediate it does not show existence of  $N_2$  or the  $NH_3$  which excitation is done, seeing , it comes off.



この反応過程は反応式 II による  $N(CH_3)_2$  基の分解を前提とする揮発性炭化水素の発生により確かめられる。

それでもなお励起された窒素を添加したとしてもやはり反応は反応式 III による中間に生成されるチタンを介して行われる。

つまり予想外でありかつ驚くべきことであるが金属含有分子がマイクロ波源からのラジカルと反応する際全く新しい物理化学的現象が起こる。

従って励起された化学種を他の分子と加熱された基板上で置換するこの新規反応挙動は、他の従来公知の工程とは明らかに異なり、反応温度を低下するのみならず、多様な改善を自ずからもたらすものである。

【0016】

【実施例】

本発明の実施態様及び利点を実施例に基づき以下に詳述する。

【0017】

遠隔プラズマコンセプト(構想)により、析出には必要な他の成分の不所望の分裂が起こらず、そのためラジカルは金属を運ぶ破壊されていない分子と基板の表面で反応することができる。

従って最高純度の金属又はメタロイド薄膜の析出が可能である。

層を所望の組成に操作することはガス混合物及びマイクロ波中のガスの割合並びに他の析出パラメータを適切に選択することにより可能である。

【0018】

それに加えてラジカル発生器を、励起された化学種ができるだけ壁面に衝突することなく直接反応室内に到達し、そこでできるだけ集中的に反応できるように配置する。

更にその際プラズマ中でラジカルを形成しそれを反応室で置換するまでの時間が短く、従って再結合されない粒子が大半であることに注意しなければならない。

従って導入管の直径が大きくかつ直線的であることは有利である。

This reaction process is verified  $N(CH_3)_2$  by occurrence of the volatile hydrocarbon which designates disassembly as premise with reaction scheme II.

Furthermore even then assuming, that nitrogen which excitation is done was added, nitrogen reaction is done through titanium which is formed to intermediate with reaction scheme III.

In other words being unexpected, and it is a surprising fact, but when metal-containing molecule reacts with radical from microwave source, completely new physicochemical phenomena happens.

Therefore chemical species which excitation is done this novel reaction behavior which is substituted other molecule and on substrate which is heated differs from step of other prior public knowledge clearly, reaction temperature it decreases furthermore, it is something which brings diverse improvement naturally.

【0016】

[Working Example(s)]

embodiment and benefit of this invention are detailed below on basis of Working Example.

【0017】

With remote plasma concept (Conception), undesired separation of other component which is necessary for precipitation does not happen, because of that it can react with surface of molecule and substrate where radical carries metal and is not destroyed.

Therefore precipitation of metal or metalloid thin film of maximum purity is possible.

To operate layer in desired composition, it is possible with ratio of the gas in gas mixture and microwave and selecting other precipitation parameter appropriately.

【0018】

In addition to that it arrives directly inside reaction chamber chemical species which radical generation vessel, excitation is done as little as possible without colliding to wall surface, in order to be able to react as intensively as possible there, it arranges.

Furthermore at that occasion until it forms radical in plasma and substitutes that with reaction chamber you must pay attention to particle where time is short, therefore recombination is not done being majority.

Therefore diameter of inlet tube to be large and as for being a linear is profitable.

しかもまた他の導入される励起されていない成分と十分に混合することも、均一な層分布を達成するために保証されなければならない。

このことは有機金属物質用の別個に加熱される導管並びに流動技術法によって保証される。

【0019】

反応炉そのものの中で励起された化学種又はラジカルと独自の供給導管を介して別個に導入される励起されていない分子との間に化学反応が加熱された基板上で生じる。

この場合導入される励起されていないガス及び分子、マイクロ波発生器内で励起されたガス又はガス混合物並びに圧力、温度、ガス流の様な他の処理パラメータに関係して相応する純度の所望の層が形成される。

【0020】

これに対する例として窒化チタン(TiN)を析出する2つの反応処理過程を記載する。

【0021】

a)テトラキス-(ジメチルアミノ)-チタン(TMT)からのTiNのMOCVD及び遠隔マイクロ波プラズマ中での $N_2/H_2$ の励起

・この処理では基板に供給される窒素ラジカルと水素ラジカル( $N^*$ 及び $H^*$ )で反応が起こる。

この場合ラジカルは例えば既に公知の熱処理におけるアンモニアの代わりをするものではない。

逆にここでは $NH_3$ を使用するものとは別の置換メカニズムが働く。

その際とりわけ組成が異なっている以外は全く同じ条件で、しかも一段と優れた被覆が認められる。

【0022】

b)チタンテトラクロリド( $TiCl_4$ )からのTiNの析出及びマイクロ波プラズマ中での $N_2/H_2$ の励起

・ $TiCl_4$ を水素ラジカル及び場合によっては窒素ラジカルとの最適化分と反応させることによってチタン層、チタンを十分に含む窒化チタン層並びに他の原子を全く含まない窒化チタン層を析出することができる。

更に他のガスの添加(例えばシラン( $SiH_4$ ))の場合によってはチタン珪素化合物に加える)によりそ

Furthermore and excitation where other things are introduced that it mixes to component and fully which are not done, it must be guaranteed in order to achieve uniform layer amount fabric.

This is guaranteed with conduit and flow technology method where the one for organometal substance is heated separately.

【0019】

Through chemical species or radical and individual supply conduit which the excitation are done in reaction furnace itself, excitation which is introduced separately it occurs on substrate where chemical reaction is heated between molecule which is not done.

In this case excitation which is introduced being related to other treatment parameter like gas or gas mixture and pressure, temperature, gas stream which the excitation are done inside gas and molecule, microwave generator which are not done desired layer of purity which fits is formed.

【0020】

2 reaction procedure processes which precipitate titanium nitride (TiN) as example for this are stated.

【0021】

a) tetrakis- (dimethylamino) -titanium MOCVD of TiN from (TMT) and excitation of  $N_2/H_2$  in remote microwave plasma

\* In this treatment reaction happens with nitrogen radical and hydrogen radical ( $N^*$  and  $H^*$ ) which are supplied to substrate.

In this case as for radical it is not something which substitutes ammonia for example already in thermal processing of public knowledge.

Conversely here another substitution mechanism from any which use the  $NH_3$  works.

At that occasion other than composition differs especially, with the completely same condition, furthermore one step it can recognize the corner coating which is superior.

【0022】

excitation of  $N_2/H_2$  in midst of precipitating and microwave plasma of TiN from b) titanium tetra chloride ( $TiCl_4$ )

\*  $TiCl_4$  hydrogen radical and when depending, it can precipitate titanium nitride layer which includes titanium layer, titanium in fully it reacts with optimization amount of nitrogen radical due to and titanium nitride layer which does not include other atom completely.

Furthermore composition can be controlled with addition (for example silane ( $SiH_4$ )) when depending, it adds to titanium

の組成を制御することができる。

この処理の場合も新規の別の置換メカニズムが支配的である。

これも公知方法(HF 室のプラズマでのアンモニア又は  $N_2/H_2$  による熱的方法)に比べて断然有利である。

・マイクロ波-遠隔プラズマの使用により一層低い基板温度で対応する層特性に析出することができる。

これはこの処理の適応範囲を拡大し、しかも生じるハロゲン(この場合は塩素)は基板に対してそれほど強いエッチング挙動(浸蝕)を示さない。

・更に  $NH_3$  を使用しない場合塩(塩化アンモニウム)は形成されず、従って粒子の損傷は防止される。

$TiCl_4$  及び  $NH_3$  を使用した場合に起こり得る付加生成物の形成は上記処理工程では完全に排除される。

【0023】

結論としてマイクロ波励起による処理では公知の CVD 法に比べて明らかに低い析出温度であるにも拘らず異原子含有分(これは例えば Cl 汚染を起こす)が少なくかつそれと関連して比抵抗の僅かな高純度の薄膜が得られる。

【0024】

驚くべきことには窒素を含有する有機金属チタン化合物(例えば TMT)から TiN を形成するのにマイクロ波中で窒素を励起する必要はない。

一定の条件下に水素だけ又は水素と貴ガスの混合物だけを励起して前述の利点を有する高品質かつ高純度の窒化チタンが得られる。

その被覆パラメータは以下の通りである。

処理圧: 0.10~5hPa

基板温度: 250 deg C~500 deg C

マイクロ波電力: 50~850W

窒素及びアルゴン流量: 5~100sccm

TMT 流量: 0.1~10sccm

水素流量: 10~1000sccm

【0025】

silicon compound. ) of the other gas.

In case of this treatment another substitution mechanism of novel is dominant.

It is profitable decisively this in comparison with publicly known method (With ammonia or  $N_2/H_2$  with plasma of HF room thermal method ).

It can precipitate to layer characteristic which fits at more low substrate temperature with use of \*microwave-remote plasma.

This expands adaptation range of this treatment, furthermore the halogen (In this case chlorine ) which it occurs does not show that much strong etching behavior (Dampen Shoku)vis-a-vis substrate.

\* When furthermore  $NH_3$  is not used, salt (ammonium chloride ) not to be formed, therefore damage of particle is prevented.

When  $TiCl_4$  and  $NH_3$  are used, formation of addition product which can happen is removed with above-mentioned processing step completely.

【0023】

As conclusion in treatment in comparison with CVD method of public knowledge clearly low precipitation temperature is of in spite heteroatom-containing amount (This causes for example Cl pollution. ) thin film of little high purity of specific resistance is acquired with microwave excitation to be little and in connection with that.

【0024】

In surprising fact in order to form TiN from organometal titanium compound (for example TMT ) which contains nitrogen it is not necessary excitation to do the nitrogen in microwave.

Just hydrogen or excitation doing just mixture of hydrogen and the rare gas under fixed condition, titanium nitride of high quality and high purity which possess aforementioned benefit is acquired.

Coating parameter is as follows.

processing pressure: 0.1 0~5 hPa

substrate temperature: 250 deg C~500 deg C

microwave electric power: 50~850W

nitrogen and argon flow: 5~100 sccm

TMT flow: 0.1~10 sccm

hydrogen flow: 10~1000 sccm

【0025】

他の条件下ではチタンを十分に含む層さえ或は純粋なチタン層さえ形成できる。

それについても以下にいくつかの典型的なパラメータを記載する。

処理圧:0.05~20hPa

基板温度:300 deg C~550 deg C

マイクロ波電力:100~850W

水素流量:50~500sccm

アルゴン流量:10~100sccm

チタンテトラクロリド流量:0.1~20sccm

【0026】

反応自体は原則的には公知の反応式で表すことができるが、その際それらは基板上で表面を制御しながら進行するものである。

それについていくつかの例を以下に記載する。

Under other condition even layer which includes titanium in the fully or even pure titanium layer it can form.

Several typical parameter are stated below concerning that.

processing pressure:0.05~20 hPa

substrate temperature: 300 deg C~550 deg C

microwave electric power:100~850W

hydrogen flow:50~500 sccm

argon flow:10~100 sccm

titanium tetra chloride flow: 0.1~20 sccm

[0026]

You display reaction itself principle with reaction scheme of public knowledge, it is possible, but at that occasion those while controlling surface on substrate, are something which it advances.

Several examples are stated below concerning that.

Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + 4H* → Ti + 4HNR <sub>2</sub> ;											
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + 4H* → Ti + 4HNR <sub>2</sub> ;											
TiCl <sub>4</sub> + 4H* → Ti + 4HCl;											
TiCl <sub>4</sub> + 4H* → Ti + 4HCl;											
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + 4H* + N* → TiN + 4HNR <sub>2</sub>										:	
Ti(NR <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> + 4H* + N* → TiN + 4HNR <sub>2</sub>										:	
WF <sub>6</sub> + 6H* → W + 6HF											
WF <sub>6</sub> + 6H* → W + 6HF											
H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ;											
H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ;											
TiC		4 + N	+	4H*	→			N		4HC	:
TiC		4 + N	+	4H*	*			N		4HC	:

2 × H<sub>2</sub>;

【0027】

用途に応じて貴ガスを混入しながら、水素ラジカル及び/又は窒素及び水素ラジカルの混合物の

2 × H<sub>2</sub>;

[0027]

While mixing rare gas according to application, post-treatment it does the layer which was formed with

導入により更に前記方法により形成された層を後処理し、その構造を変えることができる。

即ち析出された結晶子の構造及び/又は特性に基づき圧縮又は均一化することが可能である。

この後処理によりもたらされる変化は例えば層の比抵抗又は層の硬度に観察されかつ判定することができる。

【0028】

【発明の効果】

本発明方法の利点を以下にまとめて記載する。

【0029】

形成された層の品質は本発明のメカニズムにより物質の置換をラジカルで行うにも拘らず、化学量論性、純度及び稜の被覆に関して純粋な熱処理及びプラズマ処理で析出されたものに匹敵するか或は明らかに改善されている。

【0030】

これらのラジカル-プラズマ CVD(RP-CVD)で新規の層、層系統及び化合物層での特有な化学量論性が形成可能であり、その際これらは処理ガス量を変えることによって変化させることができる。

【0031】

組成の異なる層系統は層の成長中にラジカル発生器内で処理ガスの分量を変えることによって(その場で)形成することができるが、化学量論性はこれらのガス分量又は導入されるマイクロ波電力の継続的变化に流動的に影響される。

【0032】

RP-CVD 処理における析出温度は純粋な熱処理又はプラズマ処理のそれより明らかに下(約 300 deg C まで)である。

【0033】

アンモニア(NH<sub>3</sub>)の代わりにマイクロ波中で励起されたガスの適当な混合物(例えば N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Ar、He、Kr の混合物)を使用してもよいが、その際 1 個又は数個の成分のモル比は(H<sub>2</sub>を除いて)ゼロのことも有り得る。

【0034】

ガス、特にマイクロ波により励起されたガスの混

introduction of mixture of hydrogen radical and/or nitrogen and hydrogen radical furthermore by aforementioned method changes the structure it is possible .

Namely compression or equalization it does on basis of structure and/or characteristic of crystallite which was precipitated it is possible .

Change which is brought by this post-treatment can be observed by specific resistance of for example layer and or hardness of layer and can decide.

【0028】

[Effects of the Invention]

Collecting benefit of this invention method below, it states.

【0029】

As for quality of layer which was formed it substitutes the substance of it is a match to those which were precipitated with pure thermal processing and plasma treatment in spite, stoichiometry characteristic, in regard to coating of purity and corner with radical by mechanism of this invention, or is improved clearly.

【0030】

Layer of novel, layer system and peculiar stoichiometry characteristic with compound layer being formable with these radical-plasma CVD (RP-CVD ), at that occasion these change amount of treated gas, it can change with .

【0031】

Layer system where composition differs while growing of layer changes proportion of processed gas inside radical generation vessel, (At that place) it can form with , but stoichiometry characteristic these gas fraction quantities or has an influence to fluid on continual change of microwave electric power which is introduced.

【0032】

precipitation temperature in RP-CVD process is lower (To approximately 300 deg C ) than that of pure thermal processing or plasma treatment clearly.

【0033】

It is possible to use suitable mixture (mixture of for example N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Ar、He、Kr ) of gas which excitation is done in place of ammonia (NH<sub>3</sub>) in microwave, but at that occasion 1 or mole ratio of component of several is possible thing of (H<sub>2</sub> excluding ) zero.

【0034】

It is not necessary to use gas distribution system like for

和には例えば“シャワーヘッド”のようなガス分配系を使用する必要はなく、混和は流動法で簡単に実施することができる。

【0035】

析出された層は適切なラジカル又は励起されていないガス/分子の導入により沈澱後圧縮、均一化及び層特性の安定化を達成するように変化させることができる。

example“shower head” in mixture of the gas which excitation is done depending upon gas. especially microwave, can execute mixture simply with flow method.

[0035]

In order to achieve stabilization of compression, equalization and layer characteristic after precipitating appropriate radical or with the introduction of gas per molecule which excitation is not done, it can change layer which was precipitated.